

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-345610

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/46

H 0 1 M 4/46

B 2 2 F 9/04

B 2 2 F 9/04

C

9/08

9/08

A

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

4/06

4/06

P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-152464

(22)出願日

平成10年(1998)6月2日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 山本 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝壽

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

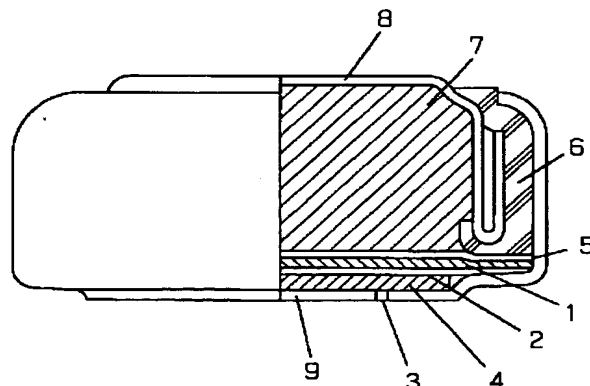
(54)【発明の名称】 電池用負極およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 Mgを負極とする電池において高エネルギー密度を有し、サイクル特性にも優れた電池がなかった。

【解決手段】 平均粒径が70 $\mu$ m以下である、マグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子を有することを特徴とする電池用負極をもちいる。その製造は、ガスアトマイズ法、ボールミル法、または遊星ボールミル法でマグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子を作製することを特徴とする。

- 1 酸素極 (空気極)
- 2 PTFE撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 拡散紙
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 負極ペースト
- 8 負極容器
- 9 正極容器



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 平均粒径が  $70\mu\text{m}$  以下である、マグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子を有することを特徴とする電池用負極。

【請求項 2】  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$  の少なくとも 1 種類を含有したことを特徴とする請求項 1 記載の電池用負極。

【請求項 3】 マグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子の表面に  $\text{Ni}$  を添加したことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電池用負極。

【請求項 4】 マグネシウム合金中のマグネシウム量が 70 重量%以上であることを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の電池用負極。

【請求項 5】 ガスアトマイズ法、ボールミル法、または遊星ボールミル法でマグネシウムの微粒子もしくはマグネシウム合金の微粒子を作製することを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の電池用負極の製造方法。

【請求項 6】 10 重量%以下の量の  $\text{Ni}$  の混合、メカノフュージョン法、またはメッキ法により、 $\text{Ni}$  を添加することを特徴とする請求項 3 または 4 記載の電池用負極の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は負極としてマグネシウムあるいはマグネシウム合金を用いた電池用負極およびその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、ポータブル機器、コードレス機器の発展に伴い、その電源である電池には、よりいっそうの高いエネルギー密度が要求される。この要求に対して  $\text{Li}$  イオン電池やニッケル水素蓄電池が注目されている。さらなる高エネルギー密度化に対しては、金属  $\text{Li}$  を負極に用いた電池系が有力とされている。

【0003】 このように重量エネルギー密度の大きな  $\text{Li}$  を負極に用いることによって、高エネルギー密度の電池が得られるが、 $\text{Li}$  資源は海水や岩塩水中に希釈に存在しており、コスト面で安くなる目処がない。

【0004】 これに対して、 $\text{Mg}$  を負極に用いた電池系は、負極の  $\text{Mg}$  1 モルの反応で 2 電子が移動するため、理論的に金属  $\text{Li}$  を上回る高体積エネルギー密度の電池が期待できる。さらに、資源的にも豊富で安価であり、環境面でも有害でないため非常に期待の大きな負極材料である。これは、特開昭 62-211861 号公報、特開平 1-95469 号公報、または特開平 4-28172 号公報で、提案されている。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この電池系では負極表面に電気化学的に不活性のものが形成されやすく、電流が流れにくくなる（分極が大きい）。そのため出力特性、容量、電圧及びサイクル特性が悪くなるとい

う課題があった。この対策として、合金を細かく粉砕し、比表面積を増加させ、電流密度を確保する方法が考えられる。しかし、通常のジェットミル法や湿式の機械粉砕法では延性の大きな  $\text{Mg}$  の粉砕は困難であり、また、これら粉砕を行った場合、作業中に表面に酸化被膜が形成される課題もあった。このため、従来は理論的に高エネルギー密度が期待される  $\text{Mg}$  のわずか 10%~20% 程度の負極利用率に止まっていた。

**【0006】**

10 【課題を解決するための手段】 以上の課題の解決のため本発明の電池用負極は、平均粒径が  $70\mu\text{m}$  以下である、マグネシウムの粒子もしくはマグネシウム合金の粒子を有することを特徴とする。

【0007】 このとき、 $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$  の少なくとも 1 種類を含有することが効果的である。

【0008】 また、マグネシウムの粒子もしくはマグネシウム合金の粒子の表面に  $\text{Ni}$  を添加することが有効である。

20 【0009】 このとき、マグネシウム合金中のマグネシウム量が 70 重量%以上であることが望ましい。

【0010】 以上の材料を製造する方法は、ガスアトマイズ法、ボールミル法、または遊星ボールミル法でマグネシウムの粒子もしくはマグネシウム合金の粒子を作製することが効果的である。

【0011】 また、10 重量%以下の量の  $\text{Ni}$  の混合、メカノフュージョン法、またはメッキ法により、 $\text{Ni}$  を添加することが有用である。

**【0012】**

30 【発明の実施の形態】 我々は鋭意検討を重ねた結果、不活性ガスによるガスアトマイズ法、あるいは不活性ガス中でのボールミル法や遊星ボールミル法などのメカニカルアロイング法により  $\text{Mg}$  あるいは  $\text{Mg}$  合金を作製すると、電池の分極を下げる事が出来、負極の利用率を大きく増加させ、サイクル特性にも優れた電池を実現することができた。

【0013】  $\text{Mg}$  を負極に用いると、理論上は  $\text{Li}$  を上回る体積エネルギー密度の電池が得られる。しかし、実際には  $\text{Mg}$  表面に酸化被膜や有機被膜などの電気化学的に不活性の被膜が形成される。そのため、これを用いた電池では、分極が大きくなり、電池電圧が低くなり、また電流密度も取れず、大きなエネルギー密度が得られない。

【0014】 以上の課題を解決するためには、比表面積を大きくすることが有効な手段と考えられる。しかし、従来のジェットミルや湿式の機械粉砕法では  $\text{Mg}$  の延性が高いため、うまく粉砕できず、さらに粉砕できたとしても  $\text{Mg}$  表面に絶縁膜が形成され、分極が大きくなるという課題があった。微粒子化の方法としては不活性ガスによるガスアトマイズ法や不活性ガス中でのボールミ

ル法や遊星ボールミル法（MA法）のように予め微粒子が得られる方法が有効である。平均粒径としては負極利用率及び出力特性の点から70 $\mu$ m以下が望ましい。

【0015】また、MgにIn, Ga, Sn, Pb, Cd, Mn, Co, Znの少なくとも1種類を含有したマグネシウム合金とすることで表面にできる酸化膜等が半導体化し電池電圧、負極利用率及びサイクル特性が大幅に改善できることがわかった。この際、Mg量としては70重量%以上が高エネルギー密度化のために必要である。さらに、マグネシウムあるいはマグネシウム合金の表面にNiを存在させることで電気化学特性とサイクル特性の一層の向上が図れた。この手段としては、合金組成にNiを少量添加するか、メカノフュージョン法等の機械的表面处理で付ける方法さらにはメッキ法等が有効である。

【0016】以下に本発明の実施例を詳しく説明する。

【0017】

【実施例】（実施例1）Mgを高周波真空溶解炉で溶解した後、Arガスを用いたガスアトマイズ法で溶湯を急冷凝固させた。このようにして得られたMg微粒子は、

【0018】次に、このMg粉末にジメチルアセトアミド（DMAA）を溶媒として、0.5molの過塩素酸マグネシウムと1molの水とを溶解させた電解質を添加して、混合体を作製し負極ペーストとした。この負極ペーストを用いて、図1の構造の空気電池を作製した。図1において、1は酸素極（空気極）、2はガス拡散性はあるが液体は通過しないPTFE（ポリテトラフルオレン）からなる撥水膜、3は空気取り入れ孔、4は酸素極の支持と空

気の拡散を行う拡散紙、5は電解液をしみ込ませたセパレータ、6はガasket、7は負極ペーストである。このように、従来の空気亜鉛電池と同様の構造のMg負極空気電池（一次電池）を作製した。但し、これらの組立工程はすべてArガス雰囲気中で行った。

【0019】次に放電試験を放電電流1mA/g、1.2Vカットの条件で放電試験を行った。比較例1の電池として、従来のように铸造Mgブロックを機械粉碎と湿式粉碎で平均粒径70 $\mu$ mにまで粉碎した合金微粒子を負極とし、同一の製造方法、構造の空気電池を作製した。また、比較例2としては、本実施例と同様にガスアトマイズ法で作製したものを分級し、平均粒径75 $\mu$ mのMg粒子を得た。これを用いて本実施例と同一の製造方法、構造の空気電池を作製した。

【0020】表1に平均放電電圧及び負極利用率（実容量／理論容量）の比較を示した。表1からわかるように、本実施例の空気電池は従来の機械粉碎Mg（比較例1）に比べ平均放電電圧が高く、負極利用率も高くなった。これは機械粉碎Mgでは表面に強固な酸化被膜や水酸化被膜あるいは有機被膜が形成され、分極が大きくなるためと考えられる。

【0021】また、Mgの粒径が大きい場合（比較例2）は、平均放電電圧の低下はあまり大きくないが、負極利用率は大きく低下した。これは比表面積が減少することでレート特性に影響を与えたためと考えられる。このことより平均粒径は70 $\mu$ m以下が有効であることがわかった。

【0022】

【表1】

	負極		電解質	正極	平均放電 電圧(V)	負極利用 率(%)	容量維持 率(%)
	組成	粒径( $\mu$ )					
実施例1	Mgガスアトマイズ	70 $\mu$ m	DMAA+0.5molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 1molH <sub>2</sub> O	空気	1.9	90	-
実施例2	Mg+10%Co合金	21	DMAA+0.5molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 1molH <sub>2</sub> O	空気	2.2	93	-
実施例3	Mg+20%In合金	35	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	2.2	94	82
実施例4	Mg+30%In合金	30	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	2.1	86	88
実施例5	Mg+15%Zn合金	28	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	2.0	91	80
実施例6	Mg+15%Sn合金	26	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	2.1	92	81
実施例7	Mg+15%Cd合金	27	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	2.0	93	81
実施例8	Mg+15%Mn合金	33	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	1.9	90	78
実施例9	Mg+数%Ga合金	70	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	2.1	91	82
実施例10	Mg+10%Pb合金	30	DMSO+0.6molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	2.1	94	80
実施例11	Mg+20%In合金 +8%Ni	35	DMF+DMSO +1.5molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.2	90	88
実施例12	Mg+10%In+ 10%Ni合金	30	DMAA(2)+DMSO(1) +1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	2.1	90	86
実施例13	Mgガスアトマイズ +Ni5%メッキ	60	DMAA+0.8molMgBr <sub>2</sub>	V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	1.8	86	78
比較例1	Mg機械粉碎	70	DMAA+0.5molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +1molH <sub>2</sub> O	空気	1.6	55	-
比較例2	Mgガスアトマイズ	75	DMAA+0.5molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +1molH <sub>2</sub> O	空気	1.8	68	-
比較例3	Mg+10%In合金	板材	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	1.8	41	69
比較例4	Mg+33%In合金	32	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	1.9	72	89
比較例5	Mg+15%Zn合金	板材	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	1.6	32	66
比較例6	Mg+15%Sn合金	板材	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	1.7	33	60
比較例7	Mg+15%Cd合金	板材	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	1.6	40	65
比較例8	Mg+15%Mn合金	板材	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	1.5	30	58
比較例9	Mg+数%Ga合金	板材	TMSO+1molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	1.8	39	63
比較例10	Mg+10%Pb合金	板材	DMSO+0.6molMg(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	1.7	31	64

【0023】（実施例2）Mg（100メッシュ以下）18gとCo（100メッシュ以下）2gとを1Lのステンレス製のボールミルポットに挿入し、その上に直径19mmのステンレスボールを50個、直径12mmのステンレスボールを60個挿入した。ポット内をアルゴン置換した後、回転数100rpmで10日間ボールミル（メカニカルアロイング）を行った。回収したMgCo合金微粒子は平均粒径が21 $\mu$ mであった。この合金粉末を用いて実施例1と同様の方法、構造の空気電池を作製した。

【0024】次に放電試験を放電電流1mA/g、1.2Vカットの条件で放電試験を行った結果、実施例1よりも放電平均電圧が高くなり、負極利用率も高くなった。これは負極Mg合金表面に形成される酸化被膜の導電性が良くなり、分極が抑えられたためと考えられる。

【0025】（実施例3）実施例2と同様の方法でMg（100メッシュ以下）16gとIn（100メッシュ以下）4gとを1Lのステンレス製のボールミルポットに挿入し、10日間ボールミルを行った。回収したMgIn合金微粒子は平均粒径が35 $\mu$ mであった。このMg合金粉末100重量部に対して結着剤としてPTFE粉末を3重量部添加し、少量のDMAAを加えてペースト状に

し、Mo製のパンチングメタル芯材に塗着、プレスした後、真空中で180℃30分加熱してPTFEを融解し、負極を作製した。電解液には、トリメチルスルフォキシド（TMSO）に1molの過塩素酸マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分大容量のFeS<sub>2</sub>を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0026】次に充放電試験を充電電流5mA/gで120%充電、放電は5mA/g、1.2Vカットの条件で行った。比較例3として同一重量のMgIn合金板を負極に用い、同様の方法で負極規制非水電解質電池を作製した。表1に平均放電電圧、負極利用率及び容量維持率（50サイクル容量／初期容量）を示す。表1から本実施例の電池はMgIn合金板負極よりも平均放電電圧、負極利用率が高く、容量維持率も大きいことがわかった。

【0027】（実施例4）Mg（100メッシュ以下）14gとIn（100メッシュ以下）6gを用いて実施例2と同様の製造条件で合金化し、その後実施例3と同様に、負極規制液リッチ電池を作製した。又、比較のためにMg14gに対してIn7gを添加（33重量%）して合金化したものを負極とした電池（比較例4）も作製

した。

【0028】表1からわかるように本実施例の電池での負極利用率は実施例3より若干低下したが、容量維持率は向上した。また、比較例4では負極利用率が大きく低下してしまった。これは合金中のMg量の低下が容量低下につながったものでMg量としては70重量%以上必要と思われる。

【0029】（実施例5～9）実施例3においてInの代わりにGa, Sn, Cd, Mn, Znを各々Mg量に対して15重量%添加した。その後、同様の条件でボールミルを行い、各種Mg合金を作製した。この様にして作製したMg合金微粒子を負極として実施例3と同様の構成で、負極規制液リッチの電池を作製した。表1に各種電池特性を示すが、いずれの場合も比較例5～9の合金板材負極よりも高電圧、高負極利用率、高容量維持率となった。

【0030】（実施例10）Mg（100メッシュ以下）8gとPb（100メッシュ以下）2gとを500ccのステンレス製の遊星ボールミル用ポットに入れ、その中に直径20mmのステンレスボールを20個、直径10mmのステンレスボールを40個挿入した。ポット内をアルゴン置換した後、回転数2000rpmで2日間遊星ボールミルを行った。回収したMgPb合金微粒子は平均粒径が35μmであった。このMgPb合金粉末100重量部に対して結着剤としてPTFE粉末を3重量部添加し、少量のジメチルスルフォキシド（DMSO）を加えてペースト状にし、Mo製のパンチングメタル芯材に塗着、プレスした後、真空中で180℃30分加熱してPTFEを融解し、負極を作製した。電解液には、DMSOに0.6molの過塩素酸マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分大容量のMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0031】次に実施例3と同様に充電電流5mA/gで120%充電、放電は5mA/g、1.2Vカットの条件で充放電試験を行った。比較例10としてMgPb合金の板材を負極に用いた場合の電池特性を表1に示した。表1から本実施例の負極を用いた電池は板材のものよりもすべての点で優れることがわかった。

【0032】（実施例11）実施例3と同様の方法でMg16gとIn4gよりボールミルによって平均粒径が35μmのMgIn合金粉末を作製した。

【0033】次に、この合金粒子15gに、粒径30nmのNi微粒子1.3gをアルゴン中でメカノフュージョン処理（ホソカワミクロン製AM-15F使用、ギャップ1mm、1200rpm、15分間）し、MgIn合金粒子表面にNiの微粉末を均一に付着させた。

【0034】この後、この複合粒子100重量部に対して結着剤としてPTFE粉末を3重量部添加し、少量のジメチルホルムアミド（DMF）を加えてペースト状にし、Mo製のパンチングメタル芯材に塗着、プレスした

後、真空中で180℃30分加熱してPTFEを融解し、負極を作製した。電解液には、DMFとDMSOの体積比1:1の混合溶媒に1.5molの過塩素酸マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分大容量のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0035】次に実施例3と同様に充放電試験を充電電流5mA/gで120%充電、放電は5mA/g、1.2Vカットの条件で行った。表1から本実施例の負極を用いた電池は、Ni未処理の実施例3に比べ、サイクル特性の点で優れることがわかった。

【0036】（実施例12）実施例3と同様の方法でMg16gとIn2g、Ni2g（100メッシュ）よりボールミルによって平均粒径が20μmのMgInNi合金粉末を作製した。

【0037】この合金粒子のEPMA（電子線マイクロ分析）による組成分析の結果、仕込み比でほぼ均一に組成分布していることが分かった。

【0038】この後、この複合粒子100重量部に対して結着剤としてPE（ポリエチレン）粉末を5重量部添加し、少量のDMFを加えてペースト状にし、Ti製のパンチングメタル芯材に塗着、プレスした後、真空中で130℃30分加熱してPEを融解し、負極を作製した。電解液には、DMAAとDMSOの体積比2:1の混合溶媒に1molの過塩素酸マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分大容量のV<sub>8</sub>O<sub>13</sub>を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0039】次に実施例3と同様に充放電試験を充電電流5mA/gで120%充電、放電は5mA/g、1.2Vカットの条件で行った。表1から本実施例の電池はNi未処理の実施例3に比べ、サイクル特性の点で優れることがわかった。但し、Ni量が10重量%を越した場合は、サイクル劣化は抑制されたが、エネルギー密度の低下が急に大きくなる欠点を生じた。

【0040】（実施例13）実施例1と同様、Mgを高周波真空溶解炉で溶解した後、Arガスアトマイズ法で溶湯を急冷凝固させ、平均粒径30μmの微粒子を作製した。

【0041】次に、硝酸ニッケルの飽和水溶液中200ccに、このMg微粒子10gを添加し、室温で2分間良く攪拌混合後、ろ紙で回収、水洗真空乾燥して負極活物質とした。EPMAより合金表面にNiの存在が確認された。これはMgとNiとの置換メッキによるものと考えられる。メッキ量としては5重量%程度と考えられる。

【0042】このMg複合粒子100重量部に対して結着剤としてPE粉末を5重量部添加し、少量のDMAAを加えてペースト状にし、Cu製のパンチングメタル芯材に塗着し、プレス後真空中で130℃30分加熱してPEを融解し、負極を作製した。電解液には、DMAA

に 0.8 mol の臭化マグネシウムを溶解させた有機電解質を、正極には負極容量より十分容量の大きな  $V_8O_{13}$  を用い、負極規制の液リッチ電池を作製した。

【0043】次に実施例 3 と同様に充放電試験を充電電流 5 mA/g で 120% 充電、放電は 5 mA/g、1.2 V カットの条件で行った。本実施例の負極を用いた電池は Ni 未処理のものに比べサイクル特性の点で優れることがわかった。

【0044】実施例 11～13 において添加する Ni 量としては 10 重量%以下がエネルギー密度の点で好ましい。

#### 【0045】

【発明の効果】上記実施例から明らかなように、本発明の電池用負極及びその製造方法は、Mg あるいは Mg 合金微粒子（平均粒径 70  $\mu$ m 以下）を用いることで比表面積が大幅に増加し分極が低下しレート特性、負極利用率が向上する。

【0046】さらに In, Ga, Sn, Pb, Cd, Mn, Co, Zn との合金化によって表面に半導体膜が形成され、集電性の改善に伴い、サイクル特性の向上が図られる。

【0047】また合金微粒子の表面に Ni 層を設けることで、電気化学特性がより向上し、さらに高エネルギー密度、長寿命となる。但し、Mg 量としては容量の点か

ら 70 重量%以上は必要である。

【0048】微粒子の製造方法としてはガスアトマイズ法か、ボールミル法や遊星ボールミル法などのメカニカルアロイング法が粉碎工程を必要としないので有効である。特に、メカニカルアロイング法は融点の大きく異なる異種金属の合金化や沸点の低い金属の合金化に対して非常に有効な手段である。

【0049】さらに、マグネシウムあるいはマグネシウム合金表面に Ni 処理の手段としては、合金組成に Ni を少量添加する方法、メカノフュージョン法等の機械的表面処理あるいはメッキ法等がある。

#### 【図面の簡単な説明】

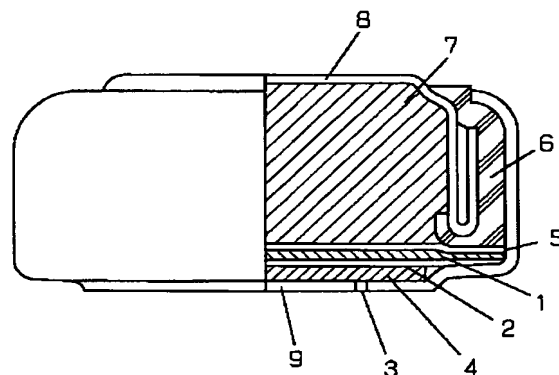
【図 1】本発明の実施の形態 1 における空気電池の断面図

#### 【符号の説明】

- 1 酸素極（空気極）
- 2 PTFE 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 拡散紙
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 負極ペースト
- 8 負極容器
- 9 正極容器

【図 1】

- 1 酸素極（空気極）
- 2 PTFE 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 拡散紙
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 7 負極ペースト
- 8 負極容器
- 9 正極容器



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40  
12/06

H 0 1 M 10/40  
12/06

Z  
D

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**